

TỔNG HỢP HẠT NANO SiO₂ TỪ TRO VỎ TRÁU BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA

Nguyễn Trí Tuấn¹, Nguyễn Hữu Minh Phú⁵, Hồ Ngọc Tri Tân³, Phạm Thị Bích Thảo¹,
Nguyễn Thị Kim Chi¹, Lê Văn Nhận², Nguyễn Trọng Tuấn¹ và Trịnh Xuân Anh⁴

¹ Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

² Khoa Sư phạm, Trường Đại học Cần Thơ

³ Khoa Công nghệ, Trường Đại học Cần Thơ

⁴ Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

⁵ Học viên cao học Hóa, Khoa Khoa học Tự nhiên

Thông tin chung:

Ngày nhận: 06/12/2013

Ngày chấp nhận: 30/06/2014

Title:

Synthesis of SiO₂ nanoparticles from rice husk ash by precipitation method

Từ khóa:

Hạt nano, kết tủa, nano oxyt silic, tro vỏ trấu, vô định hình

Keywords:

Amorphous, nanoparticles, nanosilica, precipitation, Rice husk ash (RHA)

ABSTRACT

Silica nanoparticles have been successfully prepared from rice husk ash by using precipitation method. At first, the rice husk ash (RHA) was obtained by annealing at temperatures 500 - 700°C for 4 hours, then nanosilica particles were extracted by using 3N sodium hydroxide solution followed by precipitating with HCl solution to pH = 6. The obtained product was characterized by X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS), Fourier Transformation Infrared (FTIR) to determine the crystal lattice structure, phase and elemental composition. The morphology and grain size of the sample were investigated by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the prepared SiO₂ nanoparticles were amorphous phase with the average size about 15 nm.

TÓM TẮT

Những hạt nano SiO₂ được tổng hợp thành công từ vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa. Lúc đầu, vỏ trấu được nung ở nhiệt độ từ 500 - 700°C trong thời gian 4 h, thu được tro vỏ trấu. Sau đó bột nano Silica được tách chiết từ tro trấu bằng cách sử dụng dung dịch NaOH có nồng độ 3N và tiếp tục thêm dung dịch HCl ở độ pH = 6 cho đến khi dung dịch kết tủa trắng. Sản phẩm bột nano trên được đem đo nhiễu xạ tia X (XRD), tán sắc năng lượng (EDS), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier để xác định cấu trúc mạng, thành phần pha, nguyên tố và mẫu được đem chụp ảnh hiển vi điện tử quét (FESEM), ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) xác định kích thước hạt, hình thái học. Kết quả, những hạt nano SiO₂ chế tạo được có pha vô định hình và kích thước hạt trung bình khoảng 15 nm.

1 GIỚI THIỆU

Hiện nay, vật liệu phế phẩm của nông nghiệp có những tiềm năng, phạm vi ứng dụng rộng rãi trong thực tiễn như xơ dừa, rơm rạ, bã mía sử dụng làm chất đốt, phân bón, vật liệu xử lý nước thải, sản xuất điện và vỏ trấu được ứng dụng chế tạo làm củi trấu, trấu viên dùng cho các lò hơi công nghiệp thay cho than đá hoặc lò gas có công suất lớn tại các khu công nghiệp. Trong nước, nhiều nhà sản xuất và nhà nghiên cứu sử dụng vỏ trấu để làm

củi trấu, gỗ, thiết bị lọc nước và làm điện cực cho pin Lithium-ion. Ngoài ra, vỏ trấu còn có khả năng ứng dụng nhiều vào trong các lĩnh vực xây dựng và công nghiệp như chế tạo ra gạch, bê tông siêu nhẹ (tro vỏ trấu thay thế khoảng 20% xi măng thì sẽ mang lại hiệu quả rất cao cho bê tông), vật liệu bảo ôn (cách nhiệt và chống cháy). Vật liệu này khi đốt cháy tạo ra khí sinh khối có thể sản xuất ra điện, nhiệt để sấy nông sản. Đặc biệt, silicat trong tro vỏ trấu có thể dùng để chế tạo bê tông, gạch bê tông

siêu nhẹ không nung để sử dụng trong lĩnh vực xây dựng. Gạch bê tông siêu nhẹ không nung, sau khi chế tạo có các tính năng ưu việt như nhẹ, cách nhiệt, cách âm tốt, tính chịu nhiệt, khả năng chịu chấn động tốt, dễ chế tạo, thân thiện với môi trường. Do đó, vật liệu SiO₂ kích thước micro và nano trong tro vỏ trấu được tổng hợp và ứng dụng làm vật liệu xây dựng là đối tượng nghiên cứu được quan tâm một số ít tác giả trong nước (Le Van Hai *et al.*, 2012; Nguyen Van Tuan *et al.*, 2011) và rất nhiều ở ngoài nước (Thuadaij Nittaya *et al.*, 2008), (Ghosh Rajesh *et al.*, 2013), (Rafiee Ezzat *et al.*, 2013) và (Kalapathy U. *et al.*, 2000).

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp kết tủa đơn giản để tổng hợp những hạt nano SiO₂ từ tro vỏ trấu sử dụng làm vật liệu xây dựng.

2 THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp các hạt nano SiO₂

Vỏ trấu được rửa sạch, phơi khô, đem nung ở nhiệt độ từ 500°C (mẫu 1), 600°C (mẫu 2) và 700°C (mẫu 3) trong thời gian 4 h thu được tro trấu có màu trắng xám. Tro trấu để nguội đem nghiền mịn bằng cối thủy tinh và cân 10 g cho vào cốc thủy tinh 500 mL, tiếp tục cho vào cốc 100 mL NaOH nồng độ 3N. Tiến hành đun hỗn hợp trên bằng máy khuấy từ gia nhiệt trong thời gian 1 h ở nhiệt độ ~200°C. Trong quá trình đun, khuấy, cho thêm nước khử ion vào để giữ nguyên thể tích hỗn hợp ban đầu. Sau khi đun xong, thêm từ từ 100 mL nước khử ion vào cốc và tiếp tục khuấy ở nhiệt độ phòng trong thời gian khoảng 20 phút để làm nguội hỗn hợp. Tiến hành lọc dung dịch 3 lần bằng giấy lọc, thu được dung dịch có màu vàng nhạt. Toàn bộ dung dịch sau khi lọc cho vào cốc 500 mL rồi khuấy từ, đồng thời cho dung dịch HCl 2,5N từ từ vào cốc đến cho đến khi dung dịch trong cốc có độ pH ≈ 6 và kết tủa trắng thì ngừng khuấy. Dung dịch kết tủa trắng thu được quay li tâm với tốc độ 5500 vòng/phút, trong khoảng thời gian 5 – 15 phút, để tách chiết mẫu ra khỏi dung dịch, sau đó rửa mẫu thu được bằng nước khử ion nhiều lần và ethanol 2 lần. Bột ướt thu được sau đó được sấy khô ở trong môi trường chân không (10⁻² ÷ 10⁻³ Torr) khoảng 20 h, sản phẩm nhận được cuối cùng là bột khô màu trắng, mẫu bột khô thu được là những hạt nano SiO₂.

2.2 Các phương pháp khảo sát thực nghiệm

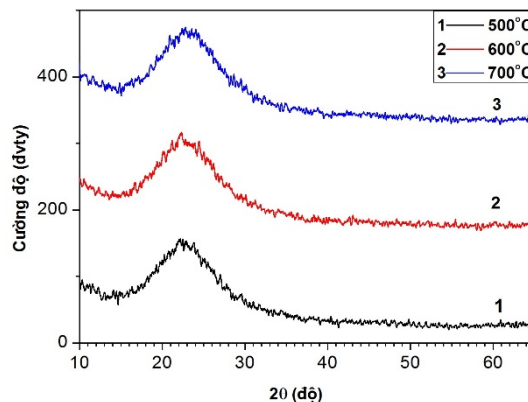
Cấu trúc pha và thành phần pha của sản phẩm chế tạo được khảo sát bằng máy nhiễu xạ tia X, Bruker D8 Advance (Cu Kα λ = 0,154046 nm), hoạt động ở 40 kV/40 mA. Tốc độ quét 0,02° s⁻¹, tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Trường Đại học

Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Hình thái học và kích thước hạt của mẫu bột được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM-JEOL-7600F, 15 kV-Japan), tại Phòng thí nghiệm Lanopel, viện AIST, Đại học Bách Khoa Hà Nội và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM-JEM1010, M=x50 - x600.000, δ=3A⁰, U=40-100 kV), tại Phòng vi cấu trúc của Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương, Hà Nội. Phổ hồng ngoại Fourier (Nicole 6700- FTIR) được đo tại Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Tính chất cấu trúc

Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu bột nano SiO₂ nhận được sau quá trình tổng hợp từ vỏ trấu được nung ở nhiệt độ 500°C (đường 1), 600°C (đường 2) và 700°C (đường 3) được trình bày trên Hình 1. Dựa vào Hình 1, chúng tôi thấy giản đồ nhiễu xạ tia X được đặc trưng bởi một đỉnh nhiễu xạ có độ rộng bán phổ lớn nằm ở giữa 22° và 23° (2θ), chứng tỏ những hạt có kích thước nhỏ và cường độ yếu cho thấy rằng mẫu gần như vô định hình. Độ rộng bán phổ của những đỉnh nhiễu xạ (đường 1) (đường 2) và (đường 3) có giá trị gần như nhau, không thay đổi nhiều lắm, cho thấy rằng những hạt nano SiO₂ nhận được của 3 mẫu có kích thước gần giống nhau.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của nano SiO₂ tổng hợp từ vỏ trấu nung từ 500-700°C, trong thời gian 4h

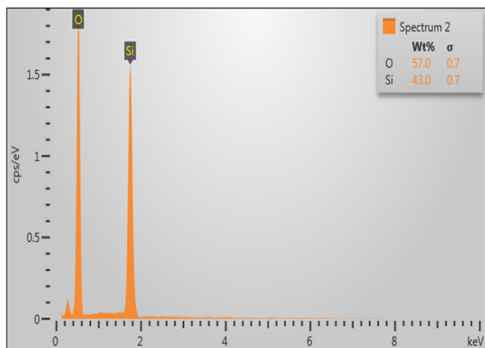
Dựa vào giản đồ nhiễu xạ tia X và công thức Debye-Sherrer $D = 0,9\lambda/\beta \cos\theta$, với λ là bước sóng nhiễu xạ tia X, β là độ bán rộng cực đại của vạch nhiễu xạ cao nhất, θ là góc nhiễu xạ. Chúng tôi tính được kích thước của nano SiO₂ của mẫu 1, 2 và 3 được biểu diễn ở Bảng 1. Từ kết quả này (Bảng 1) cho thấy kích thước nano SiO₂ của những mẫu này thay đổi không nhiều. Điều này chứng tỏ kích

thước nano SiO₂ không phụ thuộc vào nhiệt độ nung vỏ trấu.

Bảng 1: Kích thước trung bình của hạt nano SiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa

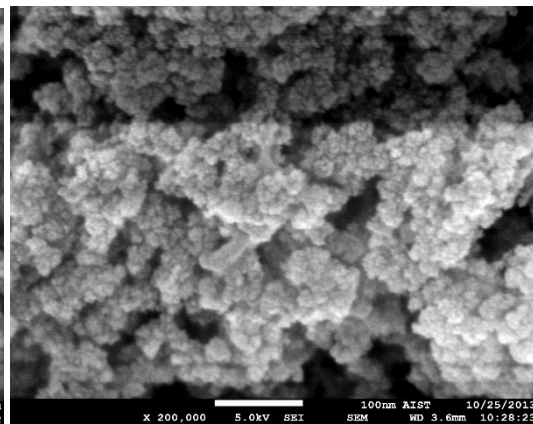
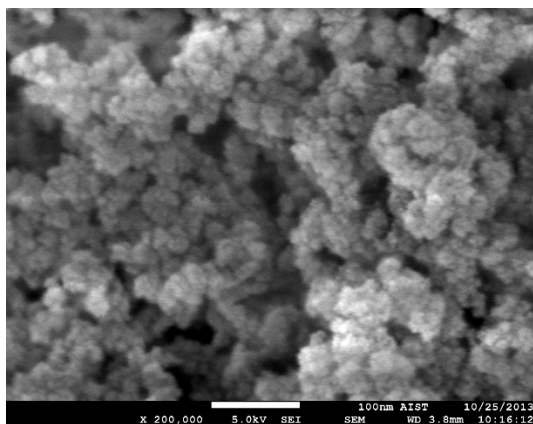
Mẫu	1	2	3
t (độ)	500 °C	600 °C	700 °C
β (radian)	0,05669	0,05233	0,05233
2 θ (độ)	22	22	23
D (nm)	~2,5	~2,7	~2,7

Mẫu 3 được đo phổ tán sắc năng lượng (EDS), kết quả được biểu diễn trên Hình 2. Từ đây cho thấy các nguyên tố thành phần xuất hiện trong mẫu gồm các nguyên tố như Silic (Si), ôxy (O) là các thành phần chính của các hạt nano SiO₂. Thành phần nguyên tố ôxy chiếm tỉ lệ phần trăm trọng lượng (57%) lớn hơn Silic (43%) trong mẫu. Các nguyên tố có trong phổ EDS đúng như các thành phần đã đưa vào trong quá trình tổng hợp.



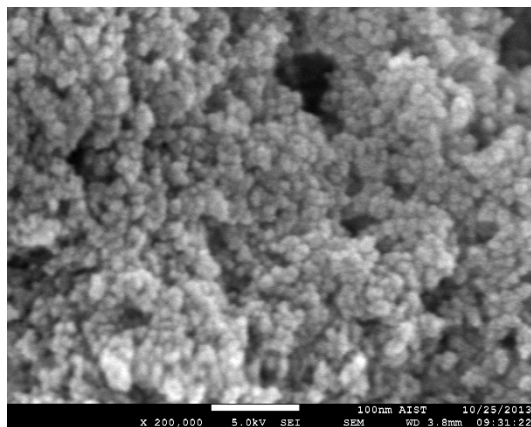
Hình 2: Giản đồ phổ tán sắc năng lượng của các hạt nano SiO₂

Ảnh hiển vi điện tử quét của mẫu bột nano SiO₂



Hình 4: Ảnh FESEM của những hạt nano SiO₂ được nung ở 600°C (a) và 700°C, trong thời gian 4 h

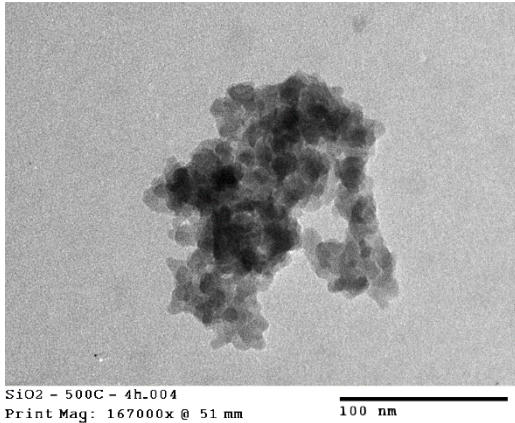
được tách chiết từ vỏ trấu được nung ở nhiệt độ 500°C trong thời gian 4 h (mẫu 1) biểu diễn ở hình 3. Kích thước trung bình của các hạt nano SiO₂ này khoảng 10 nm, lớn hơn kích thước được tính bằng công thức Debye–Sherrer là ~3 nm. Kết quả đo được không phù hợp với kích thước hạt được tính toán dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X như đã trình bày ở trên, là do kích thước tính trên ảnh FESEM là kích thước hạt, còn kích thước dựa trên giản đồ nhiễu xạ tia X là kích thước tinh thể.



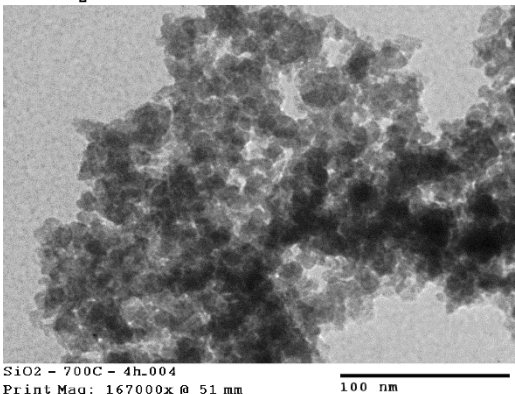
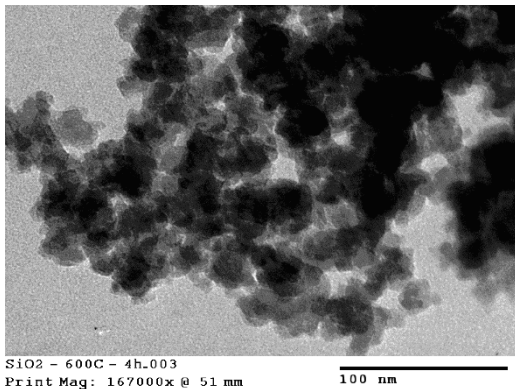
Hình 3: Ảnh FESEM của những hạt nano SiO₂ được nung ở 500°C, trong thời gian 4 h

Hình 4a là ảnh FESEM của mẫu bột nano SiO₂ được chế tạo bằng phương pháp kết tủa từ vỏ trấu được nung ở nhiệt độ 600 °C (mẫu 2) và ở nhiệt độ 700 °C (mẫu 3) trong thời gian 4 h. Hình thái học của những hạt nano SiO₂ của hai mẫu trên đều có dạng hạt, kích thước trung bình gần như nhau, khoảng 10 - 15 nm, lớn hơn một chút so với kích thước hạt của mẫu 1 và dường như các hạt kết đám lại nhau cho nên thấy những đám hạt có dạng xốp.

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của mẫu bột nano SiO₂ nung ở nhiệt độ 500°C, trong thời gian 4 h, được mô tả ở Hình 5. Kết quả, chúng tôi thấy kích thước hạt trung bình khoảng 10 nm, không đồng đều nhau, tương ứng với kết quả kích thước hạt của mẫu đo ảnh FESEM ở trên Hình 3, hình như các hạt kết tụ lại với nhau hình thành nên những đám hạt.



Hình 5: Ảnh TEM của những hạt nano SiO₂ được nung ở nhiệt độ 500°C, trong thời gian 4 h

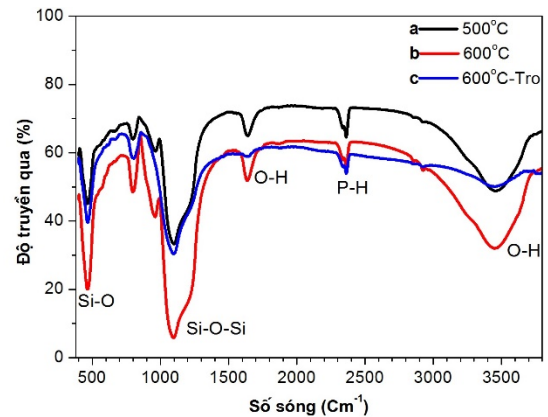


Hình 6: Ảnh TEM của những hạt nano SiO₂ được nung ở 600 °C (a) và 700 °C (b), trong thời gian 4 h

Hình 6 là ảnh TEM của mẫu bột nano SiO₂ được nung ở nhiệt độ 600 °C (a) và 700 °C (b) trong thời gian 4 h, kích thước hạt của hai mẫu trên gần giống nhau, khoảng 10-20 nm tương ứng với kích thước hạt của những mẫu trên ở Hình 4. Những hạt nano silica này có xu hướng kết tụ lại với nhau tạo thành một đám hạt có dạng xốp.

3.2 Phổ hồng ngoại Fourier (FTIR)

Phổ hồng ngoại của hạt nano SiO₂ được tách chiết từ vỏ trấu được nung ở 500, 600 °C và tro của vỏ trấu được nung 600 °C trong thời gian 4 h được trình bày ở Hình 7. Kết quả, phổ FTIR cho thấy những hạt nano silica (Hình 7a,b) và tro của vỏ trấu (Hình 7c) đều có đỉnh phổ tại số sóng 801 và 1100 cm⁻¹ là do mode đối xứng và bất đối xứng của liên kết Si-O-Si.



Hình 7: Phổ FTIR của những hạt nano SiO₂ được nung ở 500, 600°C và tro trấu nung 600°C, trong 4 h

Đỉnh phổ có tâm tại 469 cm⁻¹ là do mode uốn của Si-O-Si, và đỉnh phổ có số sóng tại 3456 cm⁻¹ là do sự hiện diện dao động kéo dãn nhóm O-H của nhóm silanol để duy trì sự hấp thụ nước. Vùng phổ có số sóng 1640 cm⁻¹ là do dao động uốn của phân tử nước (O-H) bao quanh ma trận silica (Le Van Hai *et al.*, 2013; Rafiee Ezzat *et al.*, 2012). Đỉnh có số sóng tại 2365 cm⁻¹ dao động của P-H của axit photphoric có trong mẫu, không có đỉnh nào tìm thấy ở giữa số sóng 2,500 và 3000 cm⁻¹, chứng tỏ là không có hợp chất gốc hữu cơ trong bột silica (Rafiee Ezzat *et al.*, 2012). Một lần nữa, cho thấy những hạt nano silica tổng hợp được có trạng thái vô định hình.

4 KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo được các hạt nano SiO₂ bằng phương pháp kết tủa từ vỏ trấu được nung ở nhiệt độ 500 – 700 °C. Các kết quả phân tích gián

đồ nhiễu xạ tia X, FTIR cho thấy các hạt nano SiO₂ đều có cấu trúc pha vô định hình. Những hạt nano SiO₂ có hình thái dạng hạt và kích thước trung bình ~ 15 nm. Những hạt nano trên kết tụ lại thành những đám hạt có kích thước lớn hơn và có dạng xốp, do nó tính chất xốp và diện tích bề mặt riêng lớn cho nên có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực vật liệu xây dựng, đặc biệt là gạch bê tông nhẹ không nung.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu trên được tài trợ bởi quỹ nghiên cứu khoa học cơ bản cấp Trường Đại học Cần Thơ, đề tài mã số T2013-20.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ghosh Rajesh and Bhattacharjee Sounak, 2013. A Review Study on Precipitated Silica and Activated Carbon from Rice Husk. *J Chem Eng Process Technol.* 4:4.
2. Kalapathy U. *et al.*, 2000. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Bioresource Technology.* 73: 257-262.
3. Le Van Hai *et al.*, 2013. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method. *Nanoscale Research Letters.* 8:58.
4. Nguyen Van Tuan *et al.*, 2011. Hydration and microstructure of ultra high performance concrete incorporating rice husk ash. *Cement and Concrete Research.* 41: 1104-1111.
5. Nguyen Van Tuan *et al.*, 2011. The study of using rice husk ash to produce ultra high performance concrete. *Construction and Building Materials.* 25: 2030-2035.
6. Rafiee Ezzat *et al.*, 2012. Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a common waste material). *International Nano Letters.* 2:29.
7. Thuadaij Nittaya and Nuntiya Apinon, 2008. Preparation of Nanosilica Powder from Rice Husk Ash by Precipitation Method. *Chiang Mai J. Sci.* 35(1) : 206-211.